

no. 4

L12 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 1998 DERWENT INFORMATION LTD

AN 89-110587 [15] WPIDS

DNC C89-049012

TI Coated particles of agricultural chemicals - prepd. by coating with aq. soln. of isocyanate and water-soluble solid high polymer.

DC A97 C03

PA (TSUB) KUMIAI CHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP 01056601 A 890303 (8915)* 8 pp <--

JP 08018925 B2 960228 (9613) 7 pp

ADT JP 01056601 A JP 87-213623 870827; JP 08018925 B2 JP 87-213623 870827

FDT JP 08018925 B2 Based on JP 01056601

PRAI JP 87-213623 870827

AB JP01056601 A UPAB: 930923

Agricultural chemicals are coated with aq. soln. contg. isocyanate cpd. and water soluble high polymers, solid at normal temp. Pref. average mol. wt. of water soluble polymer is 10000 or more.

USE/ADVANTAGE - Stable agricultural chemical particles with satisfactory storage properties are produced by safe and low cost prodn. process without use of organic solvent and large scale heating appts.. Aq. soln. of isocyanates pref. includes aliphatic, aromatic, alicyclic cpd. e.g. hexamethylene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, chlorophenylene-2,4-diisocyanate, 1-methyl-cyclohexyl-2,4-diisocyanate, 2,4,4'-triisocyanate, pref. a crude mixt. of methylene bridged polyphenylenepolyisocyanate e.g. aromatic diisocyanate, tri-isocyanate, at rates of 0.05-10 w.w%, pref. 0.1-5 w/w%. Pref. water soluble high mol. wt. polymer is e.g. polyvinyl alcohol, carboxymethyl cellulose, gum arabic, polyvinyl pyrrolidone, dextrin at rates of 0.01-5 w/w%, pref. 0.03-3 w/w%. Granular or particle carriers include conventional natural or synthetic prods. e.g. CaCO₃ and crushed urea. Agricultural chemicals includes e.g. antibacterials, herbicides, insecticides at rates of 0.1-20 w/w%, pref. 0.3-10 w/w%, and these agents may be used singly or in combination.

0/0

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平8-18925

(24) (44)公告日 平成8年(1996)2月28日

(51)Int.Cl.⁶

A 0 1 N 25/26
57/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

1 0 3 C

発明の数 2 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願昭62-213623

(22)出願日 昭和62年(1987)8月27日

(65)公開番号 特開平1-56601

(43)公開日 平成1年(1989)3月3日

(71)出願人 999999999

クミアイ化学工業株式会社

東京都台東区池之端1丁目4番26号

(72)発明者 平林 義則

静岡県清水市西千代田町26番地の12

(72)発明者 後藤 稔

静岡県清水市北脇88番地の27

(72)発明者 坂本 彬

静岡県静岡市北1664番地の7

(74)代理人 弁理士 柳原 成

審査官 今村 玲英子

(54)【発明の名称】 被覆型農園芸用粒剤およびその製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】被膜中に農薬活性成分を分散させたポリウレタンと水溶性高分子化合物との複合被膜が、粒状担体を被覆していることを特徴とする被覆型農園芸用粒剤。

【請求項2】粒状担体に農薬活性成分を被覆させる方法において、イソシアネート化合物および常温で固状の水溶性高分子化合物を水に溶解して粒状担体と接触させ、粒状担体の表面に被膜を形成する際、農薬活性成分をイソシアネート化合物および水溶性高分子化合物とともに水に添加するか、あるいは被膜形成の途中で添加することにより、形成される被膜中に農薬活性成分を分散させた状態で被覆することを特徴とする被覆型農園芸用粒剤の製造法。

【請求項3】水溶性高分子化合物が平均分子量10000以上のものである特許請求の範囲第2項記載の被覆型農園

2

芸用粒剤の製造法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は被覆型農園芸用粒剤およびその製造法に関するものである。

【従来の技術】

近年、農薬の散布状態としては、ドリフトによる環境汚染の防止、所望の圃場への全量施用、散布の省力化、散布者への危害防止等の観点より、粒状製剤の使用が急増している。現在使用されている農園芸用粒剤の製造法を大別すると、練込み法、吸着法および被覆法の3種類になる。

まず、練込み法は粒剤製造法として主流であるが、造粒後乾燥工程を必要とし、熱に不安定な活性成分や、毒性が高く揮散しやすい活性成分には適さない。

また吸着法は活性成分の物理化学性によってその適否が左右される。例えば固状の活性成分の場合には、高沸点の溶剤に溶解させて吸着するか、低沸点の溶剤に溶解させて吸着した後溶剤を回収しなければならず、コスト的に割高となり、固状の活性成分には適さない。

これらの方法に比較し、被覆法は結合剤等を用いて粒状担体に活性成分を付着被覆させる方法であり、コスト的には比較的割安である。

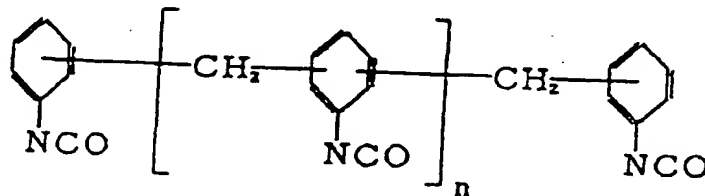
〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし従来の被覆法では、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール（特公昭40-8920号）、ポリブテン（特公昭47-1240号）等の結合剤の粘性により活性成分を粒状担体に付着させているにすぎず、貯蔵運搬時、散布時等に活性成分が粒状担体より剥離しやすく、粒剤としての本来の特性を失い、安全性等に欠けることとなる。

この剥離を回避するためにポリビニルアルコール（特公昭49-24660号）、アラビアガム（特公昭42-28699号）などの結合剤を用いる例もあるが、これらの場合には水溶液として、あるいは有機溶剤に溶解して用いるため、乾燥工程または溶剤回収工程を必要とし、練込み法同様の制約を受けるとともに、期待する程の剥離防止効果はなく、毒性の強いものへの適用が困難である。

これらの問題を解決するために各種樹脂を用いる方法が研究されているが、実用上満足される被覆型粒剤の製造法は完成していない。剥離を十分防止する程度の樹脂を用いて製造した場合は、得られた粒剤を貯蔵した際、経時的に団粒物を生じることが多く、このように活性成分の剥離防止と貯蔵時の固化（団粒化）防止は相反するものであり、双方を満足する製剤は得られなかった。

本発明は従来法の各種問題点を解決するためのもので、加熱を必要としないで、農業活性成分を粒状担体に強固かつ均一に付着させることができ、これにより活性成分の剥離、飛散等を防止でき、乾燥性に優れ、貯蔵時における固化もなく、かつ活性成分の溶出が制御された被覆型農薬用粒剤を製造することが可能な被覆型農薬用粒剤およびその製造法を提案することを目的とする。



（式中nは1以上の整数を示す。）で示され、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合により得られるポリアミンの相応する混合物をホスゲン化することにより生成されるメチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートなど。

上記のイソシアネート化合物のうち芳香族ジイソシア

*（問題点を解決するための手段）

本発明は次の被覆型農薬用粒剤およびその製造法である。

（1）被膜中に農業活性成分を分散させたポリウレタンと水溶性高分子化合物との複合被膜が、粒状担体を被覆していることを特徴とする被覆型農薬用粒剤。

（2）粒状担体に農業活性成分を被覆させる方法において、イソシアネート化合物および常温で固状の水溶性高分子化合物を水に溶解して粒状担体と接触させ、粒状担体の表面に被膜を形成する際、農業活性成分をイソシアネート化合物および水溶性高分子化合物とともに水に添加するか、あるいは被膜形成の途中で添加することにより、形成される被膜中に農業活性成分を分散させた状態で被覆することを特徴とする被覆型農薬用粒剤の製造法。

本発明で使用するイソシアネート化合物としては、任意の有機イソシアネートを使用し得るが、特に多数のイソシアネート基を有する有機イソシアネートが効果的である。このようなイソシアネート化合物を以下に例示するが、これらに限定されず、またこれらは単独でも、また2種以上の混合物であっても良い。

ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート； α -フェニレンジイソシアネート、 p -フェニレンジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、クロルフェニレン-2,4-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、3-メチル-ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；1-メチルシクロヘキシル-2,4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキシル-2,6-ジイソシアネート、ビス（イソシアナトシクロヘキシル）-メタン等の脂環式ジイソシアネート；2,4,6-トリイソシアナトトルエン、2,4,4'-トリイソシアナトジフェニルエーテル等のトリイソシアネート；一般式（1）

ネートまたは高官能性のポリイソシアネート、特にジイソシアネート、トリイソシアネートおよび高官能性ポリイソシアネートを含有するメチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートの粗製混合物が好ましい。

次に本発明で使用する水溶性高分子化合物は常温で固状のものであり、平均分子量10000以上のものが好まし

い。このような水溶性高分子化合物の例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、アラビアガム、ポリビニルピロリドン、デキストリン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、また2種以上の混合物として用いてもよい。

本発明で使用する粒状担体としては、農薬活性成分を担持できるものであればよく、例えば珪砂、炭酸カルシウム等の天然物、尿素等の破砕品、また造粒品でも良い。その粒度としては、通常14~250メッシュ程度のものが適当であり、目的により適宜選択される。

これらの粒状担体に被覆させる農薬活性成分としては、次のものが挙げられるが、これらに限定されず、またこれらは単独でも、2種以上の組成物でも良い。

(イ) 殺虫剤：

2,2-ジメチル-1,3-ベンゾジオキソル-4-イルメチルカルバメート (ベンダイオカルブ) 、

S-メチル N-(メチルカルバモイルオキシ) チオアセトイミデート (メソミル) 、

2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチルベンゾフラン-7-イルメチルカルバメート (カルボフラン) 、

0-3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル 0,0-ジメチルホスホロチオエート (クロルピリホスメチル) 、

2-ニトロメチレン-テトラヒドロ-1,3-チアジン、

m-トリル メチルカルバメート (MTMC) 、

1-ナフチル メチルカルバメート (NAC) 、

S,S'-2-ジメチルアミノトリメチレンビス (チオカルバメート) (カルタップ) 、

S-2,3-ジヒドロ-5-メトキシ-2-オキソ-1,3,4-チアジアゾール-3-イルメチル 0,0-ジメチルホスホロジチオエート (DMTP) 、

2-メトキシベンゾ-4H-1,3,2-ジオキサホスホリン 2-スルフィド (サリチオン) 、

2-クロロ-1-(2,4-ジクロロフェニル) ビニルジエチル ホスフェート (CVP) 、

0,0-ジエチル 0-2-イソプロピル-6-メチルピリミジン-4-イル ホスホロチオエート (ダイアジノン) 、

2-クロロ-1-(2,4,5-トリクロロフェニル) ビニルジメチル ホスフェート (CVMP) 、

0-クメニル メチルカルバメート (MIPC) 、

3,4-キシリル メチルカルバメート (MPMC) 、

0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-(メチルチオ)フェニル) チオホスフェート (MPP) 、

(ロ) 殺菌剤：

5-メチル-1,2,4-トリアゾロ (3,4-b) ベンゾチアゾール (トリシクラゾール) 、

メタンアルソン酸鉄 (MAF) 、

ペンタクロロフェノール (PCP) 、

4,5,6,7-テトラクロロフタリド (フサライド) 、

(ハ) 除草剤：

2-(β-ナフチルオキシ) プロピオンアニリド (ナプロアニリド) 、

2,4,6-トリクロロフェニル-4'-ニトロフェニルエーテル (CNP) 、

2,4-ジクロロフェニル-3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル (クロメトキシニル) 、

2-クロロ-4,6-ビス (エチルアミノ) -1,3,5-トリアジン (CAT) 、

2-クロロ-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン (アトラジン) 、

2,4-ビス (エチルアミノ) -6-メチルチオ-1,3,5-トリアジン (シメトリン) 、

5-tert-ブチル-3-(2,4-ジクロロ-5-イソプロポキシフェニル) -1,3,5-オキサジアゾール-2(3H)-オン (オキサジアゾン) 、

4-(2,4-ジクロロベンゾイル) -1,3-ジメチル-5-ピラゾイル-p-トルエンスルホネート (ピラゾレート) 、

1-イソプロピル-1H-2,1,3-ベンゾチアジアジン-4(3H)-オン-2,2-ジオキサイド (ペンタゾン) 、

テトラヒドロ-3,5-ジメチル-1,3,5-チアジアジン-2-チオン (ダゾメット) 、

本発明の被覆型農園芸用粒剤における農薬活性成分の使用量は、一般的には粒剤当り0.1~20重量%、好ましくは0.3~10重量%である。イソシアネート化合物の使用量は、一般的には粒剤当り0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。また水溶性高分子化合物の使用量は、一般的には粒剤当り0.01~5重量%、好ましくは0.03~3重量%である。さらに被覆に使用する水の量は、水溶性高分子化合物を溶解するのに十分な量以上であって、かつイソシアネート化合物を反応硬化させるのに十分な量以上の量であるが、過剰に使用すると、得られた粒剤中に遊離水として残留するため、後の工程で残分を除去しなくてもよい量であることが好ましい。

本発明の被覆型農園芸用粒剤の製造にあたっては、これらの成分以外に物理性改良剤、安定剤、着色剤、または界面活性剤等を添加することも可能である。

本発明の被覆型農園芸用粒剤の製造法は、まずイソシアネート化合物および水溶性高分子化合物を水に溶解して粒状担体と接触させる。このときイソシアネート化合物と水との反応によりポリウレタンが形成され、さらに水に溶解している水溶性高分子化合物が水分の減少とともに析出して複合被膜が形成されるので、この複合被膜中に農薬活性成分を均一に分散させる。これにより被膜中に農薬活性成分を分散させたポリウレタンと水溶性高分子化合物との複合被膜が粒状担体を被覆している本発明の粒剤が得られ、農薬活性成分は強固に粒状担体に被

覆される。

農薬活性成分はイソシアネート化合物および水溶性高分子化合物とともに水に添加してもよいが、イソシアネート化合物と水溶性高分子化合物の水溶液を粒状担体と接触させて被膜を形成する途中で添加してもよい。水溶性高分子化合物の水溶液はイソシアネート化合物とともに粒状担体と接触させることが必要で、後述の参考例8に示すように、粉末を粉状化して粒状担体を形成する際に水溶性高分子化合物をバインダーとして使用しても、粒状担体表面に複合被膜の形成に関与しないため、農薬活性成分の被覆に役立たない。

本発明の製造法の具体的な方法としては、次のような方法が挙げられる。すなわち小型容器に水と固状の水溶性高分子化合物を入れて予め混合し、その混合物を別途混合機中に入れた粒状担体と混合しながら添加して均一化させた後、所定量のイソシアネート化合物を添加し、均一になるまで十分に混合する。これによりイソシアネート化合物と水とが反応してポリウレタンが形成され、さらに水に溶解していた水溶性高分子化合物が水分の減少とともに被膜を形成するので、さらに農薬活性成分を直接または吸油性微粉末に吸着させた後添加し混合すると、農薬活性成分はポリウレタンと水溶性高分子化合物の複合被膜中に均一に分散された状態で粒状担体を被覆する。なお上記の方法では必要により、補助剤を適当な工程において添加し混合することができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、製造工程において加熱を要しないため、熱に不安定な農薬活性成分、および毒性が強かつ揮発性の高い農薬活性成分にも適用できるとともに、加熱処理設備も不要で、コスト的にも有利である。

得られた被覆型農園芸用粒剤は、ポリウレタンと水溶性高分子化合物との複合被膜が農薬活性成分を粒状担体に強固かつ均一に付着させているため、貯蔵運搬時、散布時に農薬活性成分が粒状担体より剥離、飛散することがなく、作業者への危害や、環境汚染等が防止される。またイソシアネート化合物は反応性が高いため乾燥性に優れ、貯蔵時における固化（団粒化）がなく、農園芸用粒剤として好ましい物理化学的性状を有する。さらに本発明によれば、農薬活性成分の溶出が制御された持続性粒剤が得られるなどの効果がある。

〔実施例〕

以下に実施例を示して本発明をさらに詳しく説明する。なお実施例における部または％はすべて重量部または重量％を示す。

実施例1

珪砂（粒度16～42メッシュ）93部を混合機に投入し、混合しながら、ポリビニルアルコール（平均分子量25000）20部と水80部を予め混合溶解したもの1部を添加する。十分に混合した後、メチレン架橋ポリフェニルポリイソシアネートの粗製混合物（イソシアネート基30％を

含有し、一般式(1)における $n=0$ が42.3%、 $n=1$ が22.3%、 $n=2$ が7.6%、残りは $n=3$ 以上である。)1部を添加する。さらに十分混合した後、ペンダイオカルブ5部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

実施例2

炭酸カルシウム（粒度16～32メッシュ）94.2部を混合機に投入し、混合しながら、カルボキシメチルセルロース（平均分子量20000）20部と水80部を予め混合溶解したもの0.9部を添加する。十分に混合した後、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート0.9部を添加する。さらに十分混合した後、ダイアジノン2部とメソミル2部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

実施例3

珪砂（粒度16～42メッシュ）93.5部を混合機に投入し、混合しながら、ポリビニルアルコール（平均分子量25000）30部と水70部を予め混合溶解したもの0.7部を添加する。十分に混合した後、ヘキサメチレンジイソシアネート0.8部を添加する。さらに十分混合した後、トリシクラゾール5部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

実施例4

珪砂（粒度16～42メッシュ）85部を混合機に投入し、混合しながら、アラビアガム30部、水60部および着色剤10部を予め混合溶解したもの2部を添加する。十分に混合した後、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート3部を添加する。さらに十分混合した後、カルボフラン10部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

実施例5

珪砂（粒度16～42メッシュ）88.5部を混合機に投入し、混合しながら、ポリビニルアルコール（平均分子量11000）20部と水80部を予め混合溶解したもの1.5部を添加する。十分に混合した後、2,4,6-トリイソシアナトトルエン2.0部を添加する。さらに十分混合した後、予めホワイトカーボン40部にMPP60部を吸着したもの5部とMIPC3部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

実施例6

造粒基剤（粒度16～42メッシュ）90.5部を混合機に投入し、混合しながら、カルボキシメチルセルロース（平均分子量20000）20部と水80部を予め混合溶解したもの2.0部を添加する。十分に混合した後、メチレン架橋ポリフェニルポリイソシアネートの粗製混合物（イソシアネート基30％を含有し、一般式(1)における $n=0$ が42.3%、 $n=1$ が22.3%、 $n=2$ が7.6%、残りは $n=3$ 以上である。)2.5部を添加する。さらに十分混合した後、MIPC5部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

実施例7

尿素（粒度16～42メッシュ）90.8部を混合機に投入し、混合しながら、ポリビニルピロリドン（平均分子量20000）30部と水70部を予め混合溶解したもの1.0部を添加する。十分に混合した後、2,4,6-トリイソシアナトトルエン1.2部を添加する。さらに十分混合した後、ピ

ラソレート7部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

次に試験剤を挙げて本発明の効果を説明する。なお試験には次の薬剤を比較のために製造し使用した。

参考例 1

珪砂（粒度16～42メッシュ）93部を混合機に投入し、混合しながらポリエチレングリコール（平均分子量200）2部を添加する。十分に混合した後、ペンダイオカルブ5部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

参考例 2

硅砂（粒度16～42メッシュ）90部を混合機に投入し、混合しながら、ポリビニルアルコール40部と水60部を予め混合溶解したもの5部を添加する。さらに十分混合した後、ペンダイオカルブ5部を添加、混合し、乾燥して被覆型粒剤を得る。

参考例 3

硅砂（粒度16〜42メッシュ）93.3部を混合機に投入し、混合しながら水0.8部を添加する。十分に混合した後、メチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートの粗製混合物（イソシアネート基30%を含有し、一般式（1）における $n=0$ が42.3%、 $n=1$ が22.3%、 $n=2$ が7.6、残りは $n=3$ 以上である。）0.9部を添加する。さらに十分混合した後、ペンダイオカルブ5部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

参考例 4

硅砂（粒度16~42メッシュ）91部を混合機に投入し、混合しながら水1.5部を添加する。十分に混合した後、ヘキサメチレンジイソシアネート2.5部を添加する。さらに十分混合した後、トリシクラゾール5部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

参考例 5

クレ-93部、ベンダイオカルブ5部およびリグニンスルホン酸ナトリウム2部を混合し、水を添加して造粒機により造粒し粒剤を得る。

参考例 6

炭酸カルシウム（粒度16～32メッシュ）93部を混合機に投入し、混合しながら、カルボキシメチルセルロース*

$$\text{剝離率} = \frac{\text{剝離前有効成分含有率} - \text{剝離後有効成分含有率}}{\text{剝離前有効成分含有率}} \times 100$$

試験例 2 粒剤の破砕性試験

運搬時の振動等により粒剤が破碎され、本来の粒度より細かい粉粒を生じて散布に悪影響を及ぼすことがあり、特に被覆型粒剤の場合破碎され粉粒となったものの多くが有効成分であり、飛散、作業者への安全性等が懸念されるため、この振動による破碎のしやすさを以下の方法で試験した。

組ふるい10メッシュ、48メッシュ、150メッシュの目
開きの小から大の順に受け皿の上に積み重ね、その最上
部のふるいの上に試料50gを入れ、ふたをしてふるい分
け器（振とう回数300r.p.m. 打数150l.p.m. のロータップ 50

(5)

10

* (平均分子量20000) 30部と水70部を予め混合溶解したもの3部を添加する。さらに十分混合した後、ダイアジノン2部とメソミル2部を添加、混合し、乾燥して被覆型粒剤を得る。

参考例 7

硅砂（粒度16～42メッシュ）86部を混合機に投入し、混合しながら、アラビアガム30部、着色剤10部および水60部を予め混合溶解したもの4部を添加する。さらに十分混合した後、カルボフラン10部を添加、混合し、乾燥して被覆型粒剤を得る。

参考例 8

クレー96部、カルボキシメチルセルロース（平均分子量20000）3部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部を混合し、水を添加して造粒機により造粒し、造粒基剤（16～32メッシュ）を得る。この造粒基剤90.5部を混合機に投入し、混合しながら水2.0部を添加する。十分に混合した後、メチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートの粗製混合物（イソシアネート基30%を含有し、一般式（1）における $n=0$ が42.3%、 $n=1$ が22.3%、 $n=2$ が7.6、残りは $n=3$ 以上である。）2.5部を添加する。さらに十分混合した後、MIPC5部を添加、混合して被覆型粒剤を得る。

試験例 1 農薬活性成分の剥離試験

散布時における活性成分の粒状担体からの剥離のしやすさを以下の方法で試験した。

第1図は試験に用いた測定装置の構成図であり、図中、1は試料、2はガラスフィルター、3は流量計、4はバルブ、5はコンプレッサーである。試験は試料1を10g秤り取りガラスフィルター2(11G-2)中に移す。試料1を平均化させた後バルブ4を開き、コンプレッサー5により風量30ℓ/分の割合で正確に2分間空気を通じる。ガラスフィルター2内に残った試料1を回収して有効成分含有率(%)を測定し、剥離後有効成分含有率(%)とする。次式による剥離前有効成分含有率(%)との比較により剥離率(%)を求めた。結果を第1表に示す。

40 型ふるい分け器)に取りつけ、10分および20分間ふるい分けを行う。それぞれのふるいを離し受け皿にたまった試料の重さを計り、150メッシュ以下の重量百分率を算出する。10分後および20分後の150メッシュ以下の重量百分率の差が小さいものほど破砕されにくいと言える。結果を第1表に示す。

試驗例 3 加圧貯藏試驗—固化試驗

試料約100gを、ガラス板上においた直径5cmの鉄製円柱容器（底なし）に入れ、 $25\text{g}/\text{cm}^2$ になるよう鉄製の重りを載せ加圧する。これを 50°C の恒温槽中に2日間貯蔵した後、室温に1日放置し、円柱容器をはずし固化状態

を観察する。次の判定基準により見た結果を第1表に示す。

判定基準

- : 団粒化なく良好な流動性を有す。

+ : 一部に団粒化が認められる。

++ : 全体に団粒化が認められ流動性を失なう

第 1 表

区分	試料	剥離率 (%)	破碎性*			固化
			A	B	B-A	
本発明区	実施例1	0.13	0.06	0.06	0	-
	" 2	0.05	0.04	0.05	0.01	-
	" 3	0.11	0.03	0.06	0.03	-
	" 4	0.17	0.04	0.04	0	-
	" 5	0.10	0.08	0.10	0.02	-
	" 6	0.09	0.05	0.07	0.02	-
	" 7	0.13	0.09	0.10	0.01	-
比較区	参考例1	23.36	0.45	0.82	0.37	++
	" 2	8.87	0.69	1.23	0.54	-
	" 3	6.53	0.74	1.35	0.61	-
	" 4	0.25	0.10	0.17	0.07	++
	" 6	13.12	0.96	1.70	0.74	-
	" 7	10.26	0.80	1.44	0.64	-
	" 8	15.48	1.13	2.25	1.12	-

*A : ふるい分け10分後の150メッシュ以下の重量百分率

*B : ふるい分け10分後の150メッシュ以下の重量百分率

以上の結果より、本発明の粒剤は参考例のものに比較し、剥離性、破碎性および固化において優れていることが判る。

試験例4 水中溶出試験

3ℓ容のビーカーに3度硬水900mlを入れ、粒剤90mgを均一に処理した。一定期間後水を採取し、有効成分の水中濃度を測定して、水中溶出率を求めた。結果を第2表に示す。

第 2 表
水中溶出率 (%)

試料	有効成分	1日	5日	10日	20日	30日
実施例1	ベンダイオカルブ	21	47	73	85	56
" 3	トリシクラゾール	26	39	47	71	63
" 4	カルボフラン	13	40	65	82	52
" 6	MIPC	50	58	63	60	42
参考例1	ベンダイオカルブ	89	75	54	19	4
" 2	"	76	80	49	28	9
" 3	"	55	92	65	44	8

試料	有効成分	1日	5日	10日	20日	30日
" 4	トリシクラゾール	85	76	35	19	2
" 5	ベンダイオカルブ	96	83	36	13	0
" 7	カルボフラン	83	73	29	15	4
" 8	MIPC	98	91	43	2	0

試験例5 イネミズゾウムシ幼虫を用いた残効性試験

5000分の1アールのワグネルポットを使用し、所定日に2.5葉期のイネを5本1株とし、その株元に所定量の粒剤を処理し移植した。移植後、ポットは屋根付圃場内に保存し、水深を3cmとした。幼虫の接種は予め温室内のコンテナで成虫を産卵させ、イネを補植しながら飼育したものを用いた。1ポット当たり各10頭放飼した。調査は幼虫の接種1週間後に、イネ根部を水洗し幼虫数を調べた。結果を第3表に示す。

第 3 表

試料	有効成分	処理 薬量 (g/box)	処理後日数及び補正生存率 (%)			
			7日	14日	21日	28日
実施例1	ベンダイオカルブ	60	0	0	7.7	23.3
" 4	カルボフラン	"	0	0	0	13.3
参考例1	ベンダイオカルブ	"	0	13.3	56.7	76.7
" 2	"	"	0	13.3	36.7	70.0
" 3	"	"	0	7.7	20.0	56.7
" 5	"	"	0	16.7	46.7	100
" 7	カルボフラン	"	0	7.7	33.3	56.7

表中例えば21日のデータは、薬剤処理後21日目に幼虫を接種し、その一週間後に幼虫数を調べたものである。

以上の結果より、本発明の粒剤は参考例に比べ残効性において優れていることが判る。

【図面の簡単な説明】

第1図は試験例1で使用した測定装置を示す構成図である。図中、1は試料、2はガラスフィルター、3は流量計、4はバルブ、5はコンプレッサーである。

【第1図】

